

# 《大气气溶胶测量技术与实验》考点整理

来自 Xzonn 的小站

更新于 2020-02-14 13:27 · 渲染于 2021-01-11 14:27



## 考点整理

### Z.1 雾和霾的区别

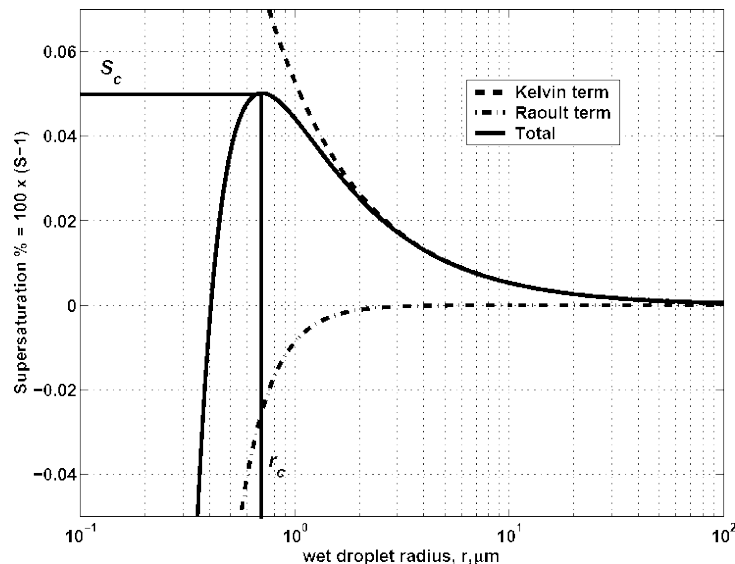


图 1 Köhler Curve

- 区分在于含水量，霾是由空气中固体微粒引起，雾是由悬浮在水中的水滴引起。
- 过饱和度与颗粒物的粒径有关。粒径较小时，主要受拉乌尔定律影响；粒径较大时，主要受开尔文效应影响。
  - 开尔文效应：曲面上的蒸汽压力大于平面上的蒸汽压力，曲面的半径越小，这个压力越大。 $A = \frac{2M_w\sigma_s}{RT\rho_w}r$ 。
  - 拉乌尔定律：在某一温度下，难挥发非电解质稀溶液的蒸气压等于纯溶剂的饱和蒸气压乘以溶剂的摩尔分数。 $B = \frac{3M_w m_{\text{solute}} v \Phi}{4\pi r^3 \rho_w M_{\text{solute}}}$ 。
- $S_{eq} = \frac{A}{r} - \frac{B}{r^3}$ ，图像有拐点。拐点前称为霾，拐点后称为雾。

### Z.2 终端沉降速率的计算

- 参考《环境工程学一》知识点整理#3.4 颗粒捕集的理论基础。
- 按照  $Re_p \rightarrow C_D \rightarrow u_s \rightarrow Re_p$  的过程进行计算。
- 湍流过渡区公式  $C_D = \frac{24}{Re_p} (1 + 0.14 Re_p^{0.7})$ 。

## Z.3 采样膜的采样误差

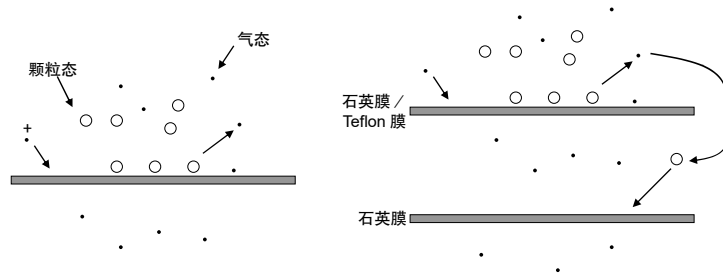


图 2 采样膜的采样误差

- 正误差：VOCs 吸附；负误差：半挥发性物质挥发。
- 解决思路：双层膜采样。提出假设：
  - 半挥发性有机物从膜上挥发是主要的采样误差。第二张膜上有机物是前一张膜挥发出来的。
  - 石英膜可以吸附一定量的有机蒸气。Teflon 膜是惰性的，且表面积比石英膜小得多，不会吸附有机蒸汽。将 Teflon 膜和石英膜串联，第二张石英膜会得到更多的有机物，这部分有机物被认为是石英膜吸附的有机蒸汽，因此可以减去相同面速度的 Teflon 膜后面的石英膜含有的有机碳来进行校正。
- 具体方法：
  - 使用两组双层膜，第一组 Teflon (1A) + 石英膜 (1B)，第二组石英膜 (2A) + 石英膜 (2B)。
  - 联立方程：
 
$$\begin{cases} m_{1A} = m_{\text{颗粒物}} - m_{\text{颗粒物 (挥发)}} , \\ m_{1B} = m_{2B} = m_{\text{挥发有机物}} + m_{\text{颗粒物 (挥发)}} , \\ m_{2A} = m_{\text{挥发有机物}} + m_{\text{颗粒物}} - m_{\text{颗粒物 (挥发)}} . \end{cases}$$

## Z.4 棕色碳的计算

- 吸收 Angstrom 指数 (AAE) :  $AAE = -\frac{\ln(Babs \lambda_1 / Babs \lambda_2)}{\ln(\lambda_1 / \lambda_2)}$ 。
  - $AAE \approx 1$ ，主要来自黑碳吸收。
  - $AAE > 1$ ，有非黑碳吸收贡献。

## Z.5 OC/EC 比值计算

- POC/OC<sub>pri</sub>: 一次有机物；SOC/OC<sub>sec</sub>: 二次有机物；EC: 黑碳。
- EC 示踪物法：
  - 确定 POC: 利用其他的观测手段确定 POC 排放占支配地位的时间和地点。将此时间段（或此地点）观测得到的 OC-EC 的数据筛选出来，得到一个 POC 排放为主的数据子集。
  - 线性回归: 对此子集的 OC-EC 数据做线性回归，得到如下形式的回归方程:  $(OC)_{pri} = N + (EC) \times (OC/EC)_{pri}$ 。其中 N 代表非燃烧源产生的 OC，通常很小，可以忽略。
  - 通过上述方程和 EC 的数据来估计其他时间段或地点（存在 SOC 生产时）POC 的含量。
  - 通过如下方程估算 SOC 的含量:  $(OC)_{sec} = (OC)_{tot} - (OC/EC)_{pri} \times (EC)$ 。
- 前提假设：
  - 在用于计算  $(OC/EC)_{pri}$  的比值所采用的数据子集中，几乎不受二次有机碳生成的影响或其影响可以忽略。

- 颗粒态 OC 中半挥发性的组分只占很小的部分，主要成分为低挥发性有机物。
- 碳质气溶胶的一次排放源比较固定，源强变化也不大，在时间和空间上有较好的重现性。
- 非燃烧源产生的一次 OC 所占比重很小，可忽略或为一个常数。
- 确定  $(OC/EC)_{pri}$  的比值：
  - 最小值方法：假设排放最低的 5 % 或 10 % 区间内仅有一次排放，此时的  $OC/EC$  即为  $(OC/EC)_{pri}$ 。
  - 相关性方法：假设  $(OC/EC)_{pri}$ ，计算一系列 SOC 和 POC，求解回归方程得到相关系数  $r^2$ ， $r^2$  最小值对应的  $(OC/EC)_{pri}$  即为实际的一次排放  $OC/EC$  比值。

## Z.6 离线测定颗粒物化学组成

- 大气颗粒物采样器组成：采样进口、颗粒物粒径选择、传输部分、颗粒物收集部分、已标定的流量监测和控制、采样泵。
- 采样膜的分类：
  - 纤维膜：
    - 由纤维编织而成，包括纤维素、木材、玻璃、石英和聚合物等纤维膜。如纤维素膜、玻璃纤维膜、石英膜、塑料膜。
    - 可提供深层的颗粒物吸收，有很高的采集容量。在所有采样膜中压力降最低。
    - 石英膜常用于大容量空气采样及后续的化学分析。
  - 多孔薄膜：
    - 带有曲折的孔径，包括聚合物、烧结的金属和陶瓷微孔膜。如 Teflon 膜。
    - 颗粒物通过吸附收集在微孔结构上。采集效率高，可有效地将颗粒物保留在膜上。在所有采样膜中压力降最高。
  - 粒状床膜：
    - 用于特殊采样，如化学品、糖、萘、沙、金属和玻璃等。样品通过洗涤或蒸发回收。
    - 样品通过撞击、拦截、扩散和重力得到。
    - 主要优点是通过选择合适的床介质，颗粒物和气态污染物被同时采集下来。
  - 多孔泡沫：
    - 利用颗粒物与粒径有关的穿透性质可以使用多孔泡沫收集颗粒物。
    - 仪器结构紧凑、简单、成本低。
- 采样膜的选择：
  - 水溶性无机离子：Teflon 膜。
  - $EC/OC$ ：石英纤维膜。
  - 有机组分：玻璃纤维膜。
- 离子色谱法：
  - 用途：阴离子分析首选方法，阳离子分析可测定碱金属、碱土金属、有机胺、铵盐，有机化合物分析可测定水溶性和极性化合物、有机酸。
  - 阴阳离子分析的区别：
    - 色谱柱功能基不同，阳离子为磺酸、羧酸等，阴离子为烷醇季铵、烷基季铵。
    - 淋洗液不同，阳离子为甲烷磺酸、硝酸，阴离子为  $OH^-$ （烷醇季铵）、 $CO_3^{2-}/HCO_3^-$ （烷基季铵）。
- $EC/OC$  的测定：

- 常用方法：溶剂提取-热学法、元素分析法、滴定法、热学法、热/光碳分析法等。
- 热/光碳分析法的基本原理：通过程序升温使 OC 和 EC 先后被氧化为  $\text{CO}_2$  并进入检测器检测。在此过程中部分 OC 转化为 EC，需要通过光学检测器测定透射光 (TOT) 或反射光 (TOR) 恢复到与初始值相同时即认为 OC 已完全反应，此点视为分割点。

## 2.7 在线测定颗粒物化学组成

- 气溶胶质谱 (AMS) :
  - 用途：可实现对有机物元素构成和离子碎片的测量。提供的定量化学组成信息是基于整体颗粒物的，不能测量单颗粒信息。
  - 测定范围：可测定非难熔亚微米气溶胶 ( $600^\circ\text{C}$  以下汽化)。包括部分有机物、硫酸盐、硝酸盐、铵盐。
- 溶蚀器 (Denuders) : 是一种颗粒物能通过，某种或某几种气态物质被选择性吸附的装置。包括酸性气体溶蚀器、碱性气体溶蚀器、臭氧溶蚀器、有机溶蚀器等。

